

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $WCl_6^{2-}$ С ОКСИД ИОНАМИ И КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Александров Д. Е., Данилов Д. А., Волкович В. А., Васин Б. Д.*

Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург

Растворы хлоридных и оксихлоридных соединений вольфрама в расплавах хлоридов щелочных металлов являются перспективными для электролитического получения порошков вольфрама и покрытий из него. Однако информация об ионно-координационном состоянии комплексов вольфрама в этих средах в данное время ограничена. Одним из наиболее информативных методов исследования в солевых системах является электронная спектроскопия. В настоящей работе данным методом было исследовано взаимодействие продуктов анодного растворения вольфрама с оксид ионами и кислородом воздуха в расплаве  $(Na-Cs)Cl_{\text{эвт}}$  при  $550^{\circ}C$ . Измерения проводили в кварцевой ячейке на автоматизированной высокотемпературной спектроскопической установке, собранной на базе волоконно-оптического спектрофотометра Ocean Optics SD2000 и высокотемпературной оптической печи. Вольфрам задавали в расплав анодным растворением металла при плотностях тока от 0,005 до 0,1 А/см<sup>2</sup>. Были зафиксированы три полосы поглощения, отнесенные к комплексу  $WC_6^{2-}$ :  $^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$  (13100 см<sup>-1</sup>),  $^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$  (21800 см<sup>-1</sup>) и полоса при 15800 см<sup>-1</sup>, относящаяся, видимо, к спинзапрещенному переходу. Степень окисления вольфрама в пробе замороженного плава по оксидиметрическому анализу составила 4,1. Выдержка этого расплава под атмосферой очищенного аргона привела к изменениям в спектральной картине. Образовались четыре новые полосы поглощения при 17800, 16300, 14400 и 13000 см<sup>-1</sup>, в области 14000-15000 см<sup>-1</sup> зафиксирована изобестическая точка. Степень окисления вольфрама при этом (согласно оксидиметрическому анализу) практически не изменилась. Изменения в спектре вызваны взаимодействием  $WC_6^{2-}$  с растворёнными оксид ионами с образованием оксихлоридного комплекса вольфрама(IV). Выдержка первоначального расплава с доступом в атмосферу кислорода воздуха привела к качественно отличным изменениям в спектральной картине. Отмечалось уменьшение интенсивности полос поглощения  $WC_6^{2-}$  (13100, 15800 см<sup>-1</sup>), изобестическая точка наблюдалась при 16000-17000 см<sup>-1</sup>. Степень окисления вольфрама в пробе замороженного плава по оксидиметрическому анализу составила 5,1. В данном случае имело место взаимодействие  $WC_6^{2-}$  с кислородом, приводящее к образованию оксихлоридных комплексов вольфрама(V).